



SUGHRUE MION ZINN MACPEAK & SEAS, PLLC

2100 Pennsylvania Avenue, NW  
Washington, DC 20037-3213

T 202.293.7060  
F 202.293.7860

www.sughrue.com

Robert J. Seas, Jr.

T (202) 663-7907  
rseas@sughrue.com

July 11, 2001

BOX PATENT APPLICATION  
Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

#3



Re: Application of Taeko IDEGAWA, Atsushi SAWANO, Kousuke DOI, Hidekatsu KOHARA, and Tsuyoshi NAKAMURA  
NOVEL COPOLYMER, PHOTORESIST COMPOSITION, AND PROCESS  
FOR FORMING RESIST PATTERN WITH HIGH ASPECT RATIO  
Assignee: TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.  
Our Reference: Q65210

Dear Sir:

Attached hereto is the application identified above including 45 pages of the specification, including the claims and abstract, two (2) sheets of drawings, executed Assignment and PTO 1595 form, and executed Declaration and Power of Attorney. Also enclosed is the Preliminary Amendment.

The Government filing fee is calculated as follows:

Total claims	13 - 20	=		x	\$18.00	=	\$0.00
Independent claims	2 - 3	=		x	\$80.00	=	\$0.00
Base Fee							\$710.00

<b>TOTAL FILING FEE</b>	<b>\$710.00</b>
Recordation of Assignment	\$40.00
<b>TOTAL FEE</b>	<b>\$750.00</b>

Checks for the statutory filing fee of \$710.00 and Assignment recordation fee of \$40.00 are attached. You are also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. The Commissioner is hereby authorized to charge any fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 and any petitions for extension of time under 37 C.F.R. § 1.136 which may be required during the entire pendency of the application to Deposit Account No. 19-4880. A duplicate copy of this transmittal letter is attached.

Priority is claimed from July 14, 2000, based on Japanese Application No. 2000-214451. The priority document is enclosed herewith.

Respectfully submitted,  
SUGHRUE, MION, ZINN,  
MACPEAK & SEAS, PLLC  
Attorneys for Applicant

By: 

Robert J. Seas, Jr.

Registration No. 21,092

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

#3



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 7月14日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-214451

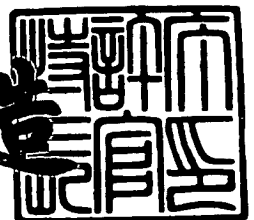
出 願 人  
Applicant(s):

東京応化工業株式会社

2001年 5月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3041661

【書類名】 特許願

【整理番号】 K21259

【提出日】 平成12年 7月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/023

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 中村 剛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 池側 妙子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 沢野 敦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 土井 宏介

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 小原 秀克

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100057874

【弁理士】

【氏名又は名称】 曾我 道照

【選任した代理人】

【識別番号】 100110423

【弁理士】

【氏名又は名称】 曾我 道治

【選任した代理人】

【識別番号】 100071629

【弁理士】

【氏名又は名称】 池谷 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100084010

【弁理士】

【氏名又は名称】 古川 秀利

【選任した代理人】

【識別番号】 100094695

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 憲七

【選任した代理人】

【識別番号】 100087985

【弁理士】

【氏名又は名称】 福井 宏司

【選任した代理人】

【識別番号】 100077975

【弁理士】

【氏名又は名称】 望月 孜郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000181

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

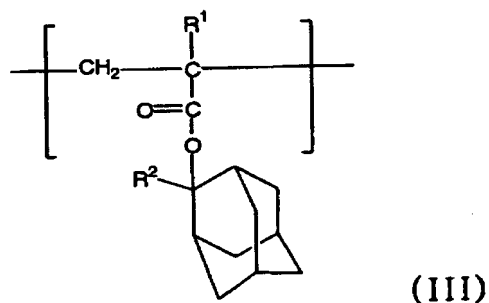
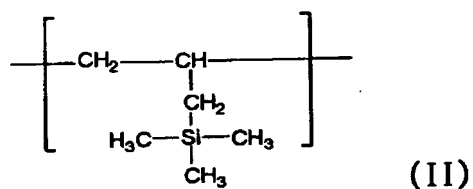
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規コポリマー、ホトレジスト組成物、および高アスペクト比のレジストパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不飽和カルボン酸無水物から導かれる繰返し単位 (B)、下記一般式 (II) で表される繰返し単位 (C)、および下記一般式 (III) で表される繰返し単位 (D) を含有することを特徴とする新規コポリマー。

【化 1】

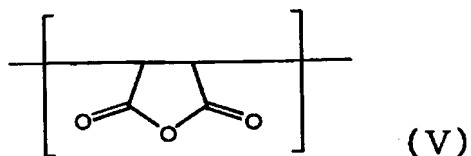


(式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子、またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表す)

【請求項 2】 上記 (B) 成分は、環状不飽和カルボン酸無水物から導かれる繰返し単位 (B-1) であることを特徴とする請求項 1 に記載の新規コポリマー。

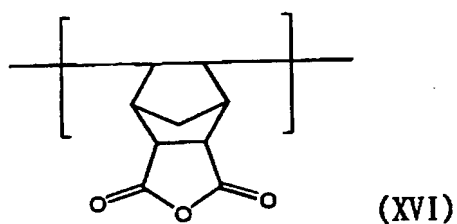
【請求項 3】 上記 (B-1) は、下記一般式 (V) で表される単位 (B-2) であることを特徴とする請求項 2 に記載の新規コポリマー。

【化 2】



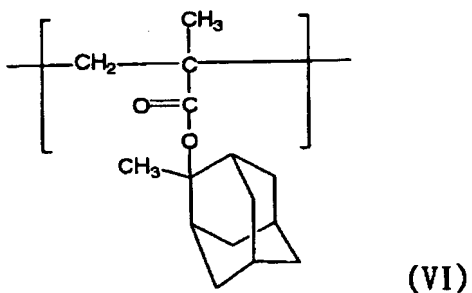
【請求項 4】 上記 (B-1) は、下記一般式 (XVI) で表される単位 (B-3) であることを特徴とする請求項 2 に記載の新規コポリマー。

【化 3】



【請求項 5】 上記 (D) 成分は、下記一般式 (VI) で表される単位 (D-1) であることを特徴とする請求項 1 に記載の新規コポリマー。

【化 4】



【請求項 6】 (B) 成分の含有量が、該新規コポリマーを構成する全繰り返し単位中、 $15\% \leq (B) \text{ 成分の割合} \leq 60\%$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の新規コポリマー。

【請求項 7】 (C) 成分の含有量が、該新規コポリマーを構成する全繰り

返し単位中、 $10\% \leq (C)$  成分の割合  $\leq 40\%$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の新規コポリマー。

【請求項 8】 (D) 成分の含有量が、該新規コポリマーを構成する全繰り返し単位中、 $0\% < (D)$  成分の割合  $\leq 40\%$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の新規コポリマー。

【請求項 9】 ポリスチレン換算重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $7000 \sim 30000$  であり、分散度 ( $M_w/M_n$ ) が 3.5 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の新規コポリマー。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の新規コポリマー、光酸発生剤、および有機溶媒を含有することを特徴とするホトレジスト組成物。

【請求項 11】 上記光酸発生剤は、トリフェニルスルフェイト系オニウム塩であることを特徴とする請求項 10 に記載のホトレジスト組成物。

【請求項 12】 上記有機溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) であることを特徴とする請求項 10 に記載のホトレジスト組成物。

【請求項 13】 (a) 基板上に第一レジスト層を施し、乾燥させ、この上に第二レジスト層として請求項 10 ないし 12 のいずれか 1 項に記載のホトレジスト組成物を施し、乾燥させる工程、

(b) 該第二レジスト層上を画像に応じて露光し、熱処理後、アルカリ性水溶液で現像を行い、第二レジスト層上の露光部または未露光部を溶解除去し、レジストパターンを形成する工程、

(c) 形成されたレジストパターン上にシリル化剤を塗布し、洗浄して該レジストパターンを拡大し、かつ酸素含有プラズマエッチングに対して耐食性を有するシリル化被膜を形成する工程、および

(d) 該シリル化被膜が塗布された拡大レジストパターンをマスクとして、下層の第一レジスト層を酸素含有プラズマエッチングする工程を含むことを特徴とする高アスペクト比のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】



## 【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、K r FやA r F等のディープUV領域の波長の光に対する透過性に優れ、かつ高感度、高解像性を有する化学増幅型のホトレジスト組成物、その調製に適した新規コポリマー、および高アスペクト比のレジストパターン形成方法に関するものであり、とくにシリル化剤を用いた高アスペクト比のレジストパターンを形成するプロセスに適合した化学増幅型のホトレジスト組成物、および高アスペクト比のレジストパターン形成方法に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

従来から0.35  $\mu$ m以下、とくに0.25  $\mu$ m以下の超微細なレジストパターンを形成する試みとして、これまで、K r FやA r F等のディープUV領域の波長の光に対する透過性に優れる高感度のホトレジスト組成物が種々報告されている。

中でも、酸解離性基を有する物質と光酸発生剤とを含有してなる「化学増幅型」とよばれるホトレジスト組成物が主流であるが、さらに感度および解像性の向上が望まれていた。

また、これらのホトレジスト組成物の単独使用では、形状に優れるレジストパターンの形成には限界があり、とくにホール型のレジストパターンを高アスペクト比で形状よく形成することは困難であることから、レジストパターン表面にシリル化剤を原料とした第二の被膜を形成し、これにより高アスペクト比でレジストパターンを形成する技術が報告されていた。

## 【 0 0 0 3 】

シリル化剤を用いたこのような技術は、例えばMicroelectronic Engineering 11 (1990) 531-534 (先行技術1) で報告されており、おおよそ以下の手法により行われる。

まず、基板上に、基板をエッチング処理する時に耐性のあるレジスト被膜（ボトムレジスト）を形成する。この上に例えば下記一般式（V）で表される繰り返し単位を有するポリマーを含有するホトレジスト組成物を用いてレジスト被膜を

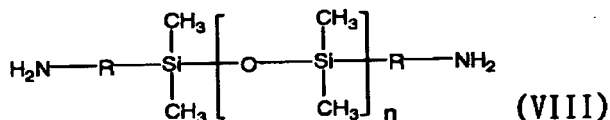
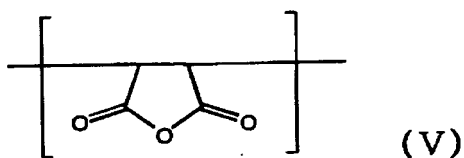
形成し、これを選択的露光、および現像して、レジストパターンを形成する。

次いで、例えば下記一般式 (VIII) で表される化合物の溶液 (シリル化剤) を塗布し、洗浄して当該レジストパターン上に酸素プラズマエッチングに対して耐食性のあるシリル化被膜を形成する。

当該シリル化被膜が形成されたレジストパターンをマスクとして下地のボトムレジストをエッチング除去することにより、高アスペクト比のレジストパターンを形成する。

【0004】

【化5】



【0005】

このようなことから、このプロセスに適用可能なホトレジスト組成物としては、シリル化剤と作用してシリル化被膜を形成できる材料であることが必須であり、さらに高感度、高解像性であることが求められる。

【0006】

また、特開平5-11450号公報 (先行技術2) には、当該ホトレジスト組成物として、(メタ) アクリル酸第3ブチルエステル基、および無水マレイン酸官能基を含有するポリマーと光酸発生剤とを含有してなるホトレジスト組成物や、(メタ) アクリル酸第3ブチルエステル基、無水マレイン酸官能基、アリルトリメチルシラン基を含有するポリマーと光酸発生剤とを含有してなるホトレジスト組成物などが開示されている。

これらの組成物は、ディープUV領域の波長の光に対する透過性に優れ、高感

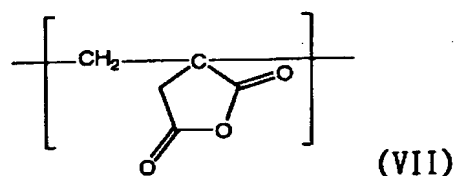
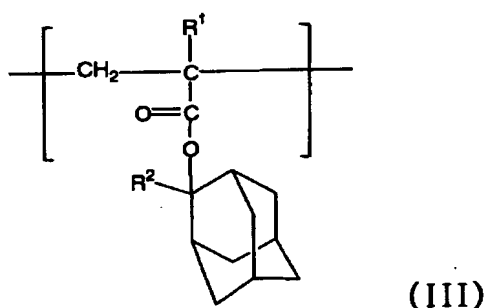
度の材料ではあるが、さらに高解像性であることが求められる。

【 0 0 0 7 】

また、特開平 1 1 - 2 1 2 2 6 5 号公報（先行技術 3）には、下記一般式（II）で表される繰り返し単位、および下記一般式（VII）で表される繰り返し単位を有するポリマー、ならびに光酸発生剤とを含有してなるホトレジスト組成物が開示されている。

【 0 0 0 8 】

【化 6】



【 0 0 0 9 】

（式中、 $R^1$ は、水素原子、またはメチル基を表し、 $R^2$ は、炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す）

この組成物には、さらに感度、および解像性の向上が求められている。

また、この組成物は、シリル化剤を用いる上記のプロセスにおいて、シリル化剤との反応がほとんど進行せずシリル化被膜を形成できないため、高アスペクト比のホールパターンの形成が困難であった。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明の目的は、K r F や A r F 等のディープ U V 領域の光源を用

いるホトリソグラフィー分野において、透過性に優れ、かつ高感度、高解像性の化学増幅型のホトレジスト組成物、およびその調製に適した新規コポリマーを提供することにある。

また、本発明の別の目的は、シリル化剤を用いた高アスペクト比のレジストパターンを形成するプロセスに適した化学増幅型のホトレジスト組成物、および高アスペクト比のレジストパターン形成方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

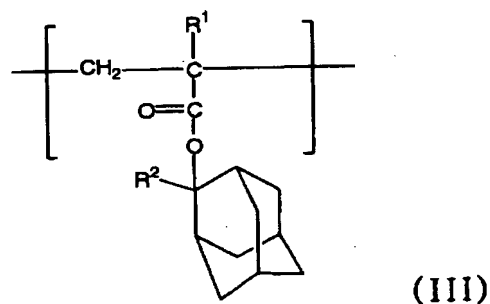
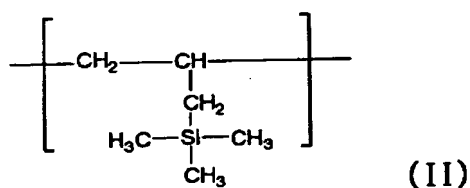
本発明者らは鋭意検討の結果、新規な特定の繰り返し単位を含有するコポリマーを用いることにより、上記の目的を達成した。

【0012】

すなわち本発明は、不飽和カルボン酸無水物から導かれる繰り返し単位 (B)、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位 (C)、および下記一般式 (III) で表される繰り返し単位 (D) を含有することを特徴とする新規コポリマーを提供するものである。

【0013】

【化7】



【0014】

(式中、 $R^1$ は、水素原子、またはメチル基を表し、 $R^2$ は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す)

【0015】

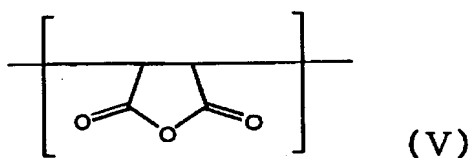
また本発明は、上記(B)成分は、環状不飽和カルボン酸無水物から導かれる繰り返し単位(B-1)であることを特徴とする前記の新規コポリマーを提供するものである。

【0016】

また本発明は、上記(B-1)は、下記一般式(V)で表される単位(B-2)であることを特徴とする前記の新規コポリマーを提供するものである。

【0017】

【化8】

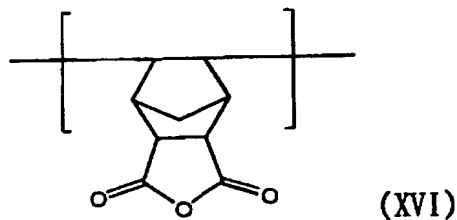


【0018】

また本発明は、上記(B-1)は、下記一般式(XVI)で表される単位(B-3)であることを特徴とする前記の新規コポリマーを提供するものである。

【0019】

【化9】



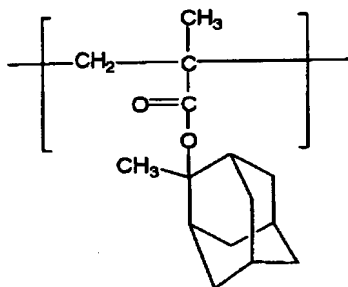
【0020】

また本発明は、上記(D)成分は、下記一般式(VI)で表される単位(D-1

)であることを特徴とする前記の新規コポリマーを提供するものである。

【 0 0 2 1 】

【 化 1 0 】



(VI)

【 0 0 2 2 】

また本発明は、(B)成分の含有量が、該新規コポリマーを構成する全繰り返し単位中、 $15\% \leq$  (B)成分の割合  $\leq 60\%$ の範囲であることを特徴とする前記の新規コポリマーを提供するものである。

【 0 0 2 3 】

また本発明は、(C)成分の含有量が、該新規コポリマーを構成する全繰り返し単位中、 $10\% \leq$  (C)成分の割合  $\leq 40\%$ の範囲であることを特徴とする前記の新規コポリマーを提供するものである。

【 0 0 2 4 】

また本発明は、(D)成分の含有量が、該新規コポリマーを構成する全繰り返し単位中、 $0\% <$  (D)成分の割合  $\leq 40\%$ の範囲であることを特徴とする前記の新規コポリマーを提供するものである。

【 0 0 2 5 】

また本発明は、ポリスチレン換算重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $7000 \sim 30000$ 、分散度 ( $M_w/M_n$ ) が  $3.5$  以下であることを特徴とする前記の新規コポリマーを提供するものである。

【 0 0 2 6 】

また本発明は、前記の新規コポリマー、光酸発生剤、および有機溶媒を含有することを特徴とするホトレジスト組成物を提供するものである。

【 0 0 2 7 】

また本発明は、上記光酸発生剤は、トリフェニルスルフェイト系オニウム塩であることを特徴とする前記のホトレジスト組成物を提供するものである。

【 0 0 2 8 】

また本発明は、上記有機溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）であることを特徴とする前記のホトレジスト組成物を提供するものである。

【 0 0 2 9 】

また本発明は、（a）基板上に第一レジスト層を施し、乾燥させ、この上に第二レジスト層として前記のホトレジスト組成物を施し、乾燥させる工程、

（b）該第二レジスト層上を画像に応じて露光し、熱処理後、アルカリ性水溶液で現像を行い、第二レジスト層上の露光部または未露光部を溶解除去し、レジストパターンを形成する工程、

（c）形成されたレジストパターン上にシリル化剤を塗布し、洗浄して該レジストパターンを拡大し、かつ酸素含有プラズマエッチングに対して耐食性を有するシリル化被膜を形成する工程、および

（d）該シリル化被膜が塗布された拡大レジストパターンをマスクとして、下層の第一レジスト層を酸素含有プラズマエッチングする工程を含むことを特徴とする高アスペクト比のレジストパターン形成方法を提供するものである。

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】

新規コポリマー

本発明の新規コポリマーは、特定のコモノマーを用い、公知の重合反応により合成することができる。新規コポリマーを得るために含有される各コモノマーとして下記（B）～（D）成分を詳細に説明する。

【 0 0 3 1 】

（B）成分

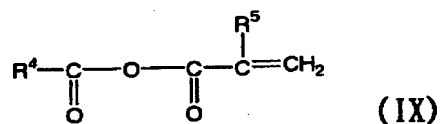
本発明のコポリマーを構成する（B）成分は、不飽和カルボン酸無水物から導かれる繰り返し単位であり、上述のシリル化剤（アミノ基を有するシロキサンボ

リマーなど)を用いたプロセスにおいて、シリル化剤と反応し、シリル化被膜を形成する点において必須の単位である。

当該(B)成分に対応するモノマーとしては、とくに制限はなく、特開平2-282746号公報、特開平2-308255号公報、特開平2-308256号公報、特開平5-9231号公報、特開平5-11450号公報、特開平5-11456号公報、および特開平11-212265号公報などに記載されている不飽和カルボン酸無水物が用いられ、例えば、下記一般式(IX)および(X)で表される化合物などの非環状の不飽和カルボン酸無水物、下記一般式(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV)および(XV)で表される化合物などの環状の不飽和カルボン酸無水物が挙げられる。

【0032】

【化11】

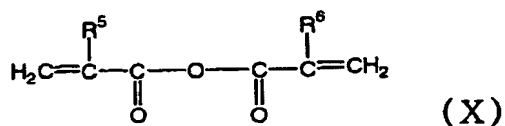


【0033】

(式中、 $\text{R}^4$ は、炭素原子数1~5のアルキル基、またはアリール基を表し、 $\text{R}^5$ は、水素原子、または炭素原子数1~4のアルキル基を表す)

【0034】

【化12】



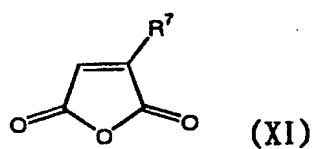
【0035】

(式中、 $\text{R}^5$ 、および $\text{R}^6$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、または炭素原子数1~4のアルキル基を表す)

【0036】



【化 13】

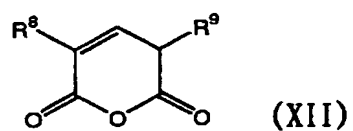


【0037】

(式中、 $R^7$ は、水素原子、または炭素原子数1～4のアルキル基を表す)

【0038】

【化 14】

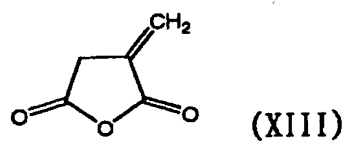


【0039】

(式中、 $R^8$ 、および $R^9$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、または炭素原子数1～4のアルキル基を表す)

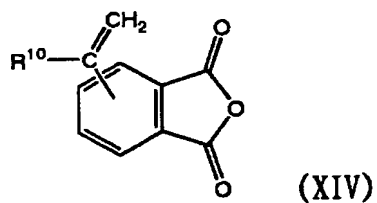
【0040】

【化 15】



【0041】

【化 1 6】

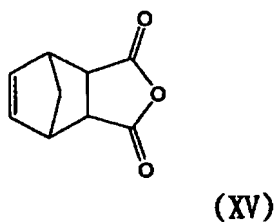


【 0 0 4 2】

(式中、 $R^{10}$ は、水素原子、または炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す)

【 0 0 4 3】

【化 1 7】



【 0 0 4 4】

中でもとくに無水マレイン酸は、シリル化剤との反応性および Kr F や Ar F 等のディープ UV 領域の波長の光に対する透過性の点で好ましい。したがって、本発明のコポリマーに用いられ得る (B) 成分は、上記一般式 (XI) および (XV) で表される環状の不飽和カルボン酸無水物から導かれる繰り返し単位 (B-2)、(B-3) が好適である。

【 0 0 4 5】

### (C) 成分

本発明のコポリマーを構成する (C) 成分は、上記一般式 (II) で表される繰り返し単位であり、上述のシリル化剤 (アミノ基を有するシロキサンポリマーなど) を用いたプロセスにおいて、シリル化剤との反応性を高める効果があり、また当該 (C) 成分を含有するコポリマーを用いて調製したホトレジスト組成物は、感度、解像性が向上する。

当該 (C) に対応するコモノマーとしては、アリルトリメチルシランである。

## 【 0 0 4 6 】

(D) 成分

本発明のコポリマーを構成する (D) 成分は、上記一般式 (III) で表される繰り返し単位であり、K r F や A r F 等のディープ U V 領域の波長の光に対する透過性に優れた酸解離性基を有する単位であり、酸解離性基としては、2-アルキル-2-アダマンチル基を有するものである。また、式中の  $R^1$  は、水素原子、またはメチル基を表し、 $R^2$  は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。当該 (D) 成分を含有するコポリマーを用いて調製したホトレジスト組成物は、さらに感度および解像性に優れて好ましい。

当該 (D) 成分に対応するモノマーとしては、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-エチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、2-ブチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレートなどが挙げられ、中でもとくに2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートは、ホトレジスト組成物の高感度化、および高解像性化の点で好ましい。これら (D) 成分に対応するモノマーは、公知の方法（特開平 1 1 - 2 1 2 2 6 5 号公報などに記載）で合成することができ、例えば、2-アルキル-2-アダマンタノールとアクリル酸クロリドまたはメタクリル酸クロリドとのエステル化反応により得ることができる。

## 【 0 0 4 7 】

(B) ~ (D) 成分の各含有量

(B) 成分の含有量は、当該新規コポリマーを構成する全繰り返し単位中、 $15\% \leq (B) \text{成分の割合} \leq 60\%$  の範囲、とくには、 $35\% \leq (B) \text{成分の割合} \leq 50\%$  の範囲であることが好ましい。

(B) 成分の含有量が 15% 未満では、シリル化剤との反応性が劣り、60% を超えると、大気中や、ホトレジスト被膜中の水分との反応によりジカルボン酸化が進行しやすく、コポリマー組成に変化が生じるので好ましくない。

## 【 0 0 4 8 】

(C) 成分の含有量は、当該新規コポリマーを構成する全繰り返し単位中、 $10\% \leq (C) \text{成分の割合} \leq 40\%$ の範囲、とくには、 $20\% \leq (C) \text{成分の割合} \leq 30\%$ の範囲であることが好ましい。

(C) 成分の含有量が $10\%$ 未満では、シリル化剤との反応性を高める効果に薄く、また感度、解像性の向上効果が低く、 $40\%$ を超えると解像性、焦点深度幅特性が低下する傾向があり、好ましくない。

#### 【0049】

(D) 成分の含有量は、当該新規コポリマーを構成する全繰り返し単位中、 $0\% < (D) \text{成分の割合} \leq 40\%$ の範囲、とくには、 $5\% \leq (D) \text{成分の割合} \leq 30\%$ の範囲であることが好ましい。

(D) 成分の含有量が $0\%$ では、感度、解像性に優れるホトレジスト組成物を調製できず、 $40\%$ を超えるとレジストパターン形状、および焦点深度幅特性が劣化する点で問題がある。

#### 【0050】

なお、最も好ましい態様は、上記(B)、(C)および(D)全成分を含有するコポリマーである。

#### 【0051】

### 重合反応

本発明の新規コポリマーは、上述の各種モノマーを重合開始剤で重合反応させることにより合成することができる。

当該重合開始剤としてはとくに制限はなく、例えば、特開平5-11450号公報や特開平11-212265号公報などに記載のものが挙げられ、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルー2, 2-アゾイソビスブチラート等が挙げられ、中でもとくにアゾビスイソブチロニトリルは、重合反応が進行しやすく、狭分散度のコポリマーを合成しやすい点で好適である。

以下に合成方法の一例を記載するが、これに限られるものではない。

#### 【0052】

#### (工程1)

まず、反応容器に、各種モノマー、重合開始剤、各種添加剤を有機溶媒(例

えば酢酸エチルなど)に添加し、室温で数十分かき混ぜて溶解させる。

(工程 2)

次いで、加熱し、60～75℃程度にまで昇温させて、その温度で数十時間攪拌を行う。

(工程 3)

攪拌終了後加熱を止め、30℃程度まで冷却し、反応溶液を貧溶媒(例えば石油ベンジン、2-プロパノールなど)にかき混ぜながら滴下し、コポリマーを析出させる。

(工程 4)

析出したコポリマーを石油ベンジンなどで数回洗浄した後、数十℃に設定された真空乾燥機にて乾燥させることにより、所望のコポリマーを得ることができる。

【0053】

こうして得られたコポリマーは、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が好ましくは7000～30000であり、とくに好ましくは10000～20000程度である。7000未満であると、アルコールに対する溶解性が劣る点で好ましくなく、30000を超えると、ホトレジスト組成物の解像性が劣る点で好ましくない。

また、分散度(Mw/Mn)は、3.5以下、とくには、2.5以下が好ましい。3.5を超えると、ホトレジスト組成物の解像性が劣る点で好ましくない。

【0054】

ホトレジスト組成物

本発明の新規コポリマー、光酸発生剤、および有機溶剤を配合することによりホトレジスト組成物を調製することができる。新規コポリマーの配合量は、組成物に対して1～30重量%であり、好ましくは3～10重量%である。

【0055】

光酸発生剤

本発明のホトレジスト組成物をレジストパターン形成に用いる際に、画像に応じた露光工程において、露光部内は光酸発生剤により酸を発生する。さらに露光

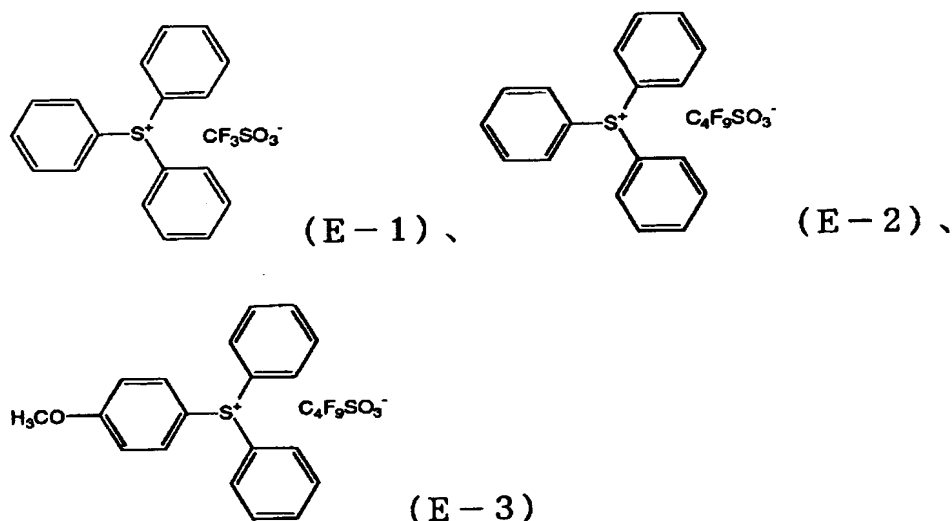
後の熱処理によって組成物のコポリマー骨格中に有する、酸の触媒反応により分解してアルカリ可溶性に変化する基、いわゆる酸解離性基（2-アルキル-2-アダマンチル基等）が脱離される。その結果露光部のレジスト被膜が、アルカリ水溶液である現像剤に溶解し、レジストパターンが得られる。

用いられ得る光酸発生剤としては、とくに制限はなく、例えば、特開平5-11450号公報や特開平11-212265号公報などに記載のものを挙げることができ、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物等が挙げられる。中でもとくにオニウム塩系の光酸発生剤は、高感度で、形状に優れるレジストパターンを形成可能なホトレジスト組成物を調製できる点で好ましく、中でもトリフェニルスルフェイト系オニウム塩は、高感度で好ましい。

トリフェニルスルフェイト系オニウム塩としては、例えば、下記一般式（E-1）～（E-3）で表される化合物などが挙げられる。

【0056】

【化18】



【0057】

光酸発生剤の配合量は、組成物に対して0.01～3.0重量%であり、好ましくは0.03～0.8重量%である。

【0058】

有機溶媒

有機溶媒としては、とくに制限はなく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）が、塗布性がよく、吸湿性の低い、高沸点溶媒であり好ましい。吸湿性の高い溶媒であるとホトレジスト組成物が大気中の水分を取り込みコポリマーが劣化しやすく、また、沸点が低いとホトレジスト被膜形成後の被膜中の残存溶媒が少なくなり、露光後加熱処理（PEB）時などに光酸発生剤の拡散が効率よく行えない点で好ましくない。

【0059】

その他の添加剤

本発明のホトレジスト組成物は、必要に応じて一般的に公知の添加剤、例えば、溶解抑制剤、他の樹脂、安定剤、有機高分子化合物、熱重合禁止剤、増感剤、基板との接着性向上剤、界面活性剤、染料等を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0060】

また、本発明のホトレジスト組成物は、ポジ型ホトレジスト組成物として好適であるが、酸架橋性材料（光酸発生剤から発生する酸の作用により架橋反応を呈する物質）を配合することにより、ネガ型のレジストパターンを形成するネガ型ホトレジスト組成物に調製することもできる。

## 【 0 0 6 1 】

本発明の組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、シリコンウェーハ等の基板の上に、（ポジ型）ホトレジスト組成物の溶液をスピナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いでパターンが描かれたホトマスクを介して露光する。

次にこれを露光後加熱（PEB）した後、現像液、例えば1～10重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液で現像すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像（レジストパターン）を得ることができる。なお、レジストパターンの解像性をさらに高めるためには、基板と本発明の組成物を用いて得られる感光層との間に反射防止膜を介在させるとよい。

## 【 0 0 6 2 】

高アスペクト比のレジストパターン形成方法

本発明の組成物は、とくにシリル化剤を用いてレジストパターンを形成するプロセスに好適である。当該プロセスは、シリル化剤を用いて、隣接したレジストパターン（ライン幅）を拡大させ、溝（スペース幅）が狭幅化した高アスペクト比のレジストパターンを形成する方法であり、本発明の組成物を好適に用いることができる。その形成方法を簡単に示すが、これに限るものではない。

## （工程 a）

基板上に平坦化可能な第一レジスト層（以下ボトムレジストという、下記に説明）を施し、かつ乾燥させ、この上に第二レジスト層（以下トップレジストという）としてホトリソグラフィーでレジストパターン形成可能な本発明のホトレジスト組成物を施し、乾燥させる。

## （工程 b）

その後に、トップレジストを画像に応じて露光し、熱処理後、アルカリ性水溶液で現像を行い、トップレジスト上の露光部（ポジ型ホトレジスト組成物の場合）または未露光部（ネガ型ホトレジスト組成物の場合）が溶解除去されて、マスクパターンに忠実なレジストパターンを形成する。

## （工程 c）



次いで、形成されたレジストパターン上にシリル化剤（下記に説明）を塗布し、洗浄して当該レジストパターン（ライン幅）を拡大させ、かつ酸素含有プラズマエッチングに対して耐食性を得たシリル化被膜を形成する。

（工程 d）

当該シリル化被膜が形成されたレジストパターンの拡大により、狭幅化された溝（スペースパターン）および孔（ホールパターン）は、これをマスクとしてボトムレジストを酸素含有プラズマエッチングし、ボトムレジスト中に所望の高さを有するレジストパターンを形成する。

したがって上記プロセスにより、より高アスペクト比のレジストパターンを形成することが可能である。

【 0 0 6 3 】

#### ボトムレジスト

上記のプロセスにおいて、ボトムレジストは、下地の基板をエッチング処理する時に耐性のある材料であることが好ましく、中でもノボラック樹脂を含有する材料が好ましい。このような材料としては、ノボラック樹脂－キノンジアジド系をベースとするホトレジスト組成物が好適である。ボトムレジストを基板上に塗布後、加熱処理をすることで、ノボラック樹脂の交叉結合が生じて耐性が向上し、さらにボトムレジストがトップレジスト（本発明のホトレジスト組成物）と相容する現象を抑制することができる。

【 0 0 6 4 】

#### シリル化剤

上記のプロセスにおいて使用できるシリル化剤は、トップレジスト（本発明のホトレジスト組成物）のレジストパターンと結合し、体積を増加させることができる拡大試薬であり、さらにシリル化剤を塗布したシリル化被膜で覆われたレジストパターンは、ボトムレジストをエッチングする為の酸素含有プラズマエッチング中での乾式現像に対して極めて耐食性がある層を形成することができる。

そのようなシリル化剤としては、酸素含有プラズマエッチング中では、シリル化被膜中のケイ素含有基から難揮発性酸化物が生じ、耐食性に対して強化される点、また高温のエッチング工程において、パターンが歪まないよう高い熱安定性

を有する点で、Si-O（シロキサン）構造を有するものが好ましい。これは二酸化ケイ素に直接変換することを容易にし、酸素含有プラズマ中で揮発性のケイ素有機化合物をほとんど生じないからである。なかでもアミノ基を有するシロキサン化合物が好ましく、例えばアミノシロキサン、ジアミノシロキサン、ビスアミノプロピルポリジメチルシロキサン等が挙げられる。シリル化剤に含有するアミノ基が、上記トップレジストのレジストパターン表面において、本発明のホトレジスト組成物に含有するコポリマー中の（B）成分と迅速に反応し、レジストパターンの体積を増加させ、スペースパターン狭幅化が可能になる。

このようなシリル化剤としては、市販のものが使用でき、例えばビスアミノプロピルポリジメチルシロキサン（製品名「X-22-161AS」；信越化学工業（株）製）を、1-ヘキサノール水溶液に溶解し、1重量%濃度に調製したシリル化剤溶液を使用するのが好ましい。

【0065】

#### 【実施例】

なお、ホトレジスト組成物の諸物性は次のようにして求めた。

#### （1）感度評価：

試料をスピンナーを用いて基板[シリコンウェーハ上にノボラック樹脂-キノンジアジド系ポジ型ホトレジスト組成物（製品名：THMR-iP5700：東京応化工業（株）製）を塗布し、熱硬化させ、膜厚0.6  $\mu\text{m}$ のレジスト被膜（ボトムレジスト）を形成したもの]上に塗布し、ホットプレート上で110℃、90秒間乾燥して膜厚0.2  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-S203B（ニコン（株）製、NA=0.60、 $\delta$ =0.68）、ホール径0.23  $\mu\text{m}$ 対応、デューティー比1:0.57（ホールとホールの間隔が0.13  $\mu\text{m}$ ）のマスクを用いて10  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ から1  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 間隔でバイアスをかけて露光した後、130℃、90秒間のPEB（露光後加熱）処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で40秒間現像し、15秒間水洗して乾燥した。その際、0.18  $\mu\text{m}$ 径のホールパターンが形成されるのに要する露光時間（Eop）を感度として $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 単位で表した。

【 0 0 6 6 】

(2) 解像性：

上記 (1) の評価において、E o p 露光量において、パターン底部の分離する最小マスク寸法 ( $\mu\text{m}$ ) を限界解像度で表した。

【 0 0 6 7 】

(3) 焦点深度幅特性：

上記 (1) の評価において、E o p 露光量を基準露光量とし、その露光量において、焦点を適宜上下にずらし、露光、現像を行って得られたホールパターンのSEM写真の観察を行った。そのSEM写真より、マスク寸法  $0.23\mu\text{m}$  のマスクを用い、バイアスをかけて  $0.18\mu\text{m}$  のホールパターンを形成したときの、ホールパターンが得られる焦点ずれの最大値 ( $\mu\text{m}$ ) を焦点深度幅特性とした。

【 0 0 6 8 】

(合成例1) コポリマー1の合成

反応容器に2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート15.9重量部(0.36モル)、無水マレイン酸9.9重量部(0.54モル)、アリルトリメチルシラン6.4重量部(0.30モル)、アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部を酢酸エチル69.4重量部に配合し、室温(25℃)において60分間かき混ぜた。

次いで、加熱し、約70℃程度にまで昇温させて、その温度で約22時間攪拌を行った。

その後、反応溶液に2.0重量%のメタノール水溶液11.5g(0.36モル)を滴下し、さらに約22時間攪拌を行った。

攪拌終了後加熱を止め、約30℃程度まで冷却し、反応溶液を石油ベンジンにかき混ぜながら滴下したところ、コポリマーが析出した。

析出したコポリマーを石油ベンジンで数回洗浄した後、約60℃に設定された真空乾燥機にて3時間乾燥させ、コポリマー1を得た。

【 0 0 6 9 】

コポリマー1について、KBr法によりFT-IR測定を行った(FT-IR

装置「SPECTRUM 2000」; PERKIN FLMER社製)。

その結果を図1に示す。

図1の結果から、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートのアダマンチルの特性吸収が $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近に、無水マレイン酸の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮の吸収が $1780\text{ cm}^{-1}$ 付近に、アリルトリメチルシランの $\text{Si}-\text{CH}_3$ の変角が $1250\text{ cm}^{-1}$ 付近に、それぞれ確認された。

【0070】

また、コポリマー1について、R. I. 法によりGPC測定を行った(GPC測定装置「GPC-SYSTEM-11」; Shodex社製)。

その結果を図2に示す。

図2の結果から、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が約18700、分散度(Mw/Mn)が約1.67のポリマーであることが確認された。

【0071】

(合成例2~4) コポリマー2~4の合成

合成例1において、各モノマーの種類および配合割合を代えた以外は、合成例1と同様にして、下記表1に記載の各繰り返し単位を含有するコポリマー2~4を合成した。

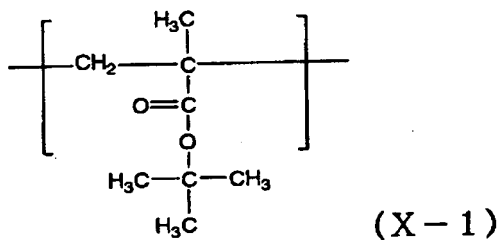
【0072】

(比較合成例1、2) コポリマー5および6の合成

合成例1において、各モノマーの配合割合を代えた以外は、合成例1と同様にして、下記表1に記載の各繰り返し単位を含有するコポリマー5および6を合成した。なお比較としてコポリマー5には、モノマーとしてメタクリル酸第3ブチルエステルを用いた。なお、メタクリル酸第3ブチルエステルから導かれる繰り返し単位は、下記一般式(X-1)で示される単位である。

【0073】

【化19】



【0074】

【表1】

実施例 (コポリマー) (Mw) (Mw/Mn)	(B) (モル%)	(C) (モル%)	(D) (モル%)	(X) (モル%)
合成例1 (コポリマー1) (18700) (1.67)	B-2 (45)	C (25)	D-1 (30)	なし
合成例2 (コポリマー2) (10000) (1.6)	B-3 (45)	C (25)	D-1 (30)	なし
合成例3 (コポリマー3) (15000) (1.9)	B-2 (45)	C (20)	D-1 (35)	なし
合成例4 (コポリマー4) (16800) (1.9)	B-2 (45)	C (30)	D-1 (25)	なし
比較合成例1 (コポリマー5) (20000) (2.0)	B-2 (50)	C (27.5)	なし	X-1 (22.5)
比較合成例2 (コポリマー6) (20000) (2.0)	B-2 (70)	なし	D-1 (30)	なし

【0075】

(実施例1～4)、および(比較例1、2)

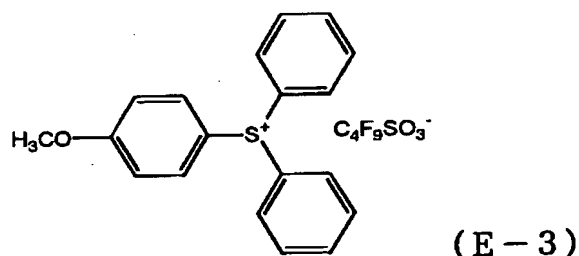
合成例1～4、および比較合成例1、2で合成したコポリマー1～6を、それ

ぞれPGMEAに溶かし7重量%濃度のポリマー溶液を調製した。

このポリマー溶液30gに下記一般式(E-3)で表されるトリフェニルスルフェイト系オニウム塩0.158gを溶解した後、これを孔径0.1~0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、ホトレジスト組成物を調製した。

【0076】

【化20】



【0077】

実施例1~4、および比較例1、2で調製したホトレジスト組成物について、上記(1)~(3)の評価を行い、その結果を表2に示した。

【0078】

【表2】

		感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像性 (μm)	焦点深度幅特性 (μm)
実施例	1	45	0.16	0.6
	2	45	0.17	0.6
	3	30	0.16	0.5
	4	55	0.17	0.5
比較例	1	40	0.18	0.6
	2	80	0.18	0.4

【0079】

(合成例5) シリル化剤溶液の合成

ビスアミノプロピルポリジメチルシロキサン(製品名「X-22-161AS」;信越化学工業(株)製)を、98.5重量%濃度の1-ヘキサノール水溶液

に溶解し、1重量%濃度のシリル化剤溶液に調製した。

#### 【0080】

##### (実施例5) シリル化剤を用いた高アスペクト比のレジストパターン形成

実施例1において、上記(3)の評価で形成した、焦点深度「0」時のホールパターン[0.18 $\mu$ m幅のホールパターン]が形成された基板の上に、上記シリル化剤溶液を液盛り、30秒間静置させた後、イソプロパノールにて15秒間リンス処理を行った。

当該シリル化処理後のレジストパターン断面をSEM写真にて観察した結果、0.18 $\mu$ mのホール径は、シリル化被膜の形成により0.14 $\mu$ mまで狭幅化されていることが確認された。なお、ホール形状の劣化は確認されなかった。

#### 【0081】

##### (比較例3) シリル化剤を用いた高アスペクト比のレジストパターン形成

比較例1において、上記(3)の評価で形成した、焦点深度「0」時のホールパターン[0.18 $\mu$ m幅のホールパターン]が形成された基板の上に、上記シリル化剤溶液を液盛り、30秒間静置させた後、イソプロパノールにて15秒間リンス処理を行った。

当該シリル化処理後のレジストパターン断面をSEM写真にて観察した結果、0.18 $\mu$ mのホール径は、シリル化被膜の形成により0.15 $\mu$ mまで狭幅化されていることが確認されたが、ホール形状の劣化が確認された。

#### 【0082】

##### (比較例4) シリル化剤を用いた高アスペクト比のレジストパターン形成

比較例2において、上記(3)の評価で形成した、焦点深度「0」時のホールパターン[0.18 $\mu$ m幅のホールパターン]が形成された基板の上に、上記シリル化剤溶液を液盛り、30秒間静置させた後、イソプロパノールにて15秒間リンス処理を行った。

当該シリル化処理後のレジストパターン断面をSEM写真にて観察した結果、シリル化被膜は形成されず、ホール径の狭幅化はなされなかった。

#### 【0083】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、K r FやA r F等のディープU V領域の光源を用いるホトリソグラフィ分野において、透過性に優れ、かつ高感度、高解像性の化学増幅型のホトレジスト組成物、およびその調製に適した新規コポリマーが提供される。

また、シリル化剤を用いた高アスペクト比のレジストパターンを形成するプロセスに適した化学増幅型のホトレジスト組成物、および高アスペクト比のレジストパターン形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

合成例 1 で得られたコポリマー 1 の F T - I R 測定スペクトルを示す図である。

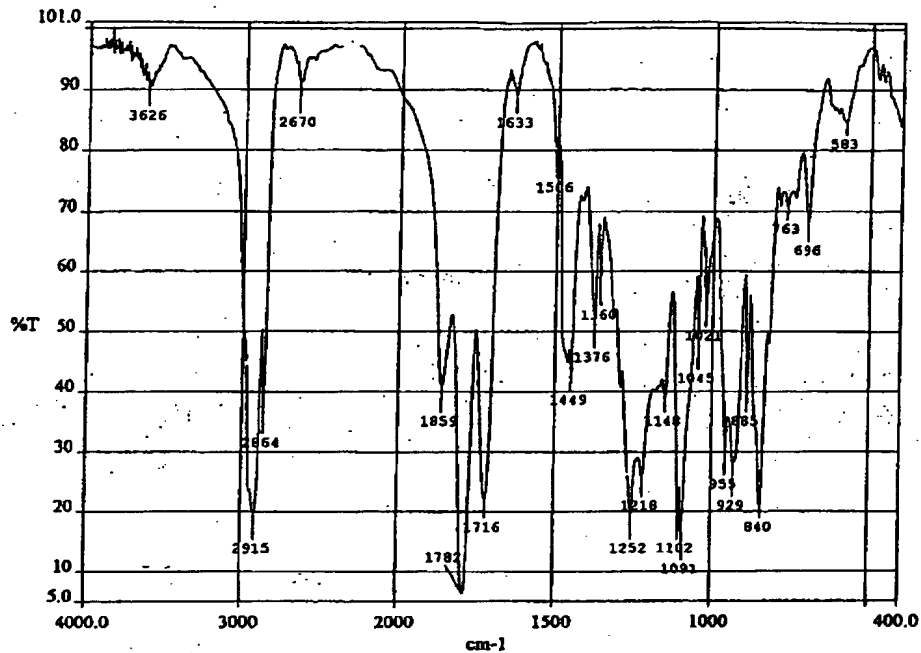
【図 2】

合成例 1 で得られたコポリマー 1 の G P C 測定チャートを示す図である。



【書類名】 図面

【図 1】



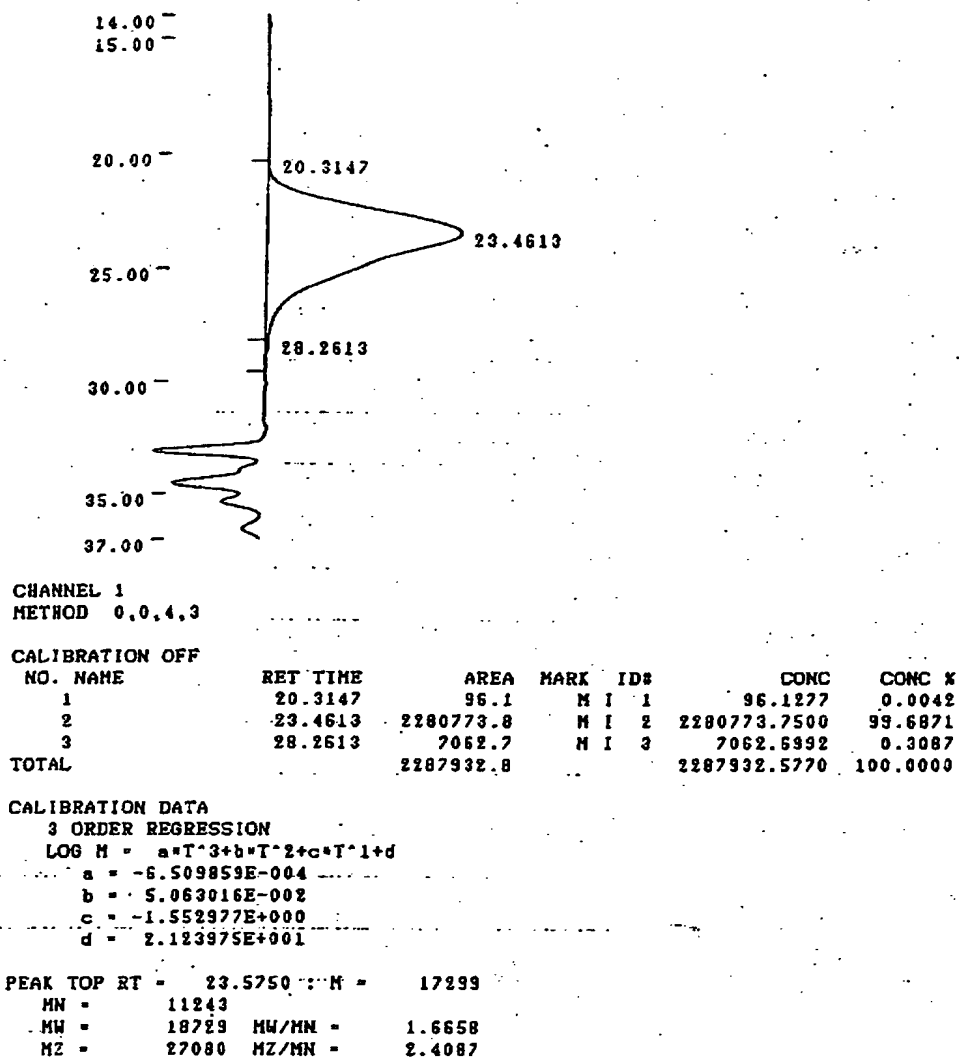
042815-2.PK

042815-2.SP 3601 4000.0 400.0 6.3 100.0 4.0 %T 8 3.0

REF 4000 97.0 2000 88.8 600

3626.9	90.1	2915.5	19.9	2864.1	37.9	2670.0	91.1	1859.1	40.8
1782.3	6.3	1716.3	21.7	1633.7	88.8	1506.0	77.5	1449.8	42.9
1376.8	52.2	1360.3	57.1	1252.0	19.5	1218.2	25.2	1148.3	38.4
1102.8	18.0	1091.1	18.3	1045.0	48.6	1021.6	52.9	955.2	30.1
929.9	27.9	885.8	39.9	840.0	20.6	763.8	70.4	696.1	66.9
583.4	84.7								

【図2】



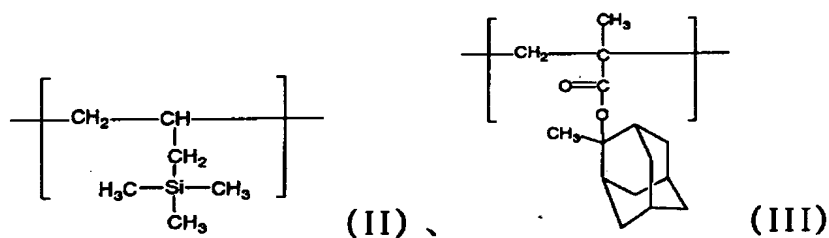
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 DUV領域の光源を用いるホトリソグラフィー分野において、透過性に優れ、高感度、高解像性を有する新規コポリマー、ホトレジスト組成物およびシリル化剤を用いた高アスペクト比のレジストパターンを形成する方法の提供。

【解決手段】 不飽和カルボン酸無水物から導かれる繰り返し単位 (B)、例えば下記一般式 (II) で表される繰り返し単位 (C) および下記一般式 (III) で表される繰り返し単位 (D) を含有する新規コポリマー。

【化 1】



【選択図】 なし

特 2 0 0 0 - 2 1 4 4 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名 東京応化工業株式会社